

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-80037

(43)公開日 平成11年(1999)3月23日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 7 B 61/00

C 0 7 B 61/00

B

C 0 9 B 67/02

C 0 9 B 67/02

A

審査請求 有 請求項の数 3 F D (全 3 頁)

(21)出願番号 特願平9-267924

(22)出願日 平成9年(1997)9月11日

特許法第30条第1項適用申請有り 平成9年3月12日  
社団法人日本化学会発行の「日本化学会第72春季年会  
(1997年)講演予稿集▲I▼」に発表

(71)出願人 000001144

工業技術院長

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(72)発明者 石井 亮

香川県高松市林町2217番14 工業技術院四  
国工業技術研究所内

(72)発明者 和田 英男

香川県高松市林町2217番14 工業技術院四  
国工業技術研究所内

(74)指定代理人 工業技術院四国工業技術研究所長

(54)【発明の名称】 複合体の製造方法

(57)【要約】

【課題】 有機化合物の本来の機能をそこなうことなく、簡単な処理でしかも十分に安定化された複合体を製造する方法を提供する。

【解決手段】 無機層状化合物と有機ゲスト分子とを、超臨界状態の二酸化炭素の存在下で接触させたのち、二酸化炭素を除去することにより有機ゲスト分子を層状化合物の層間空隙中に挿入し、定着させる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 無機層状化合物と有機ゲスト分子とを、超臨界状態の二酸化炭素の存在下で接触させたのち、二酸化炭素を除去することにより有機ゲスト分子を層状化合物の層間空隙中に挿入し、定着させることを特徴とする複合体の製造方法。

【請求項2】 無機層状化合物が層状粘土鉱物である請求項1記載の製造方法。

【請求項3】 層状粘土鉱物が熱処理したモンモリロナイトである請求項2記載の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、特定の機能をもつ有機化合物を無機層状化合物と複合化して、その機能を保持したまま安定な複合体を製造する方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】有機化合物は、その本来有する機能に基づき、光機能材料をはじめとして各種材料に広く利用されているが、一般に、耐熱性が低く、また大気中の酸素により変質されやすいという欠点を有している。このため、多孔質無機物質中に吸着させたり、ガラスやプラスチックに封入して安定化することが行われている。しかし多孔質無機物質に吸着させるには、有機化合物を適当な溶媒に溶かし、この溶液を多孔質無機物質に含浸させ、溶媒を蒸発させるという煩雑な操作を必要とする。また、溶媒の表面張力のため、微細な空隙に浸透させて均一に複合化することがむずかしい上に、必ずしも満足しうる安定化が得られないという欠点がある。一方、ガラスやプラスチックに封入する場合は、加熱により変質するのを免れないという欠点があり、これまで、実用上十分に満足しうる方法は知られていなかった。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、有機化合物の本来の機能をそこなうことなく、簡単な処理でしかも十分に安定化された複合体を製造する方法を提供することを目的としてなされたものである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、有機化合物をゲスト分子とした無機層状化合物との複合体について種々研究を重ねた結果、二酸化炭素の超臨界状態を利用して、有機ゲスト分子を無機層状化合物と複合化することにより、有機化合物の機能性と無機化合物の安定性を併有する複合体が得られることを見出し、この知見に基づいて本発明をなすに至った。

【0005】すなわち、本発明は、無機層状化合物と有機ゲスト分子とを、超臨界状態の二酸化炭素の存在下で接触させたのち、二酸化炭素を除去することにより有機ゲスト分子を層状化合物の層間空隙中に挿入し、定着させることを特徴とする複合体の製造方法を提供するもの

である。ここで、超臨界状態の二酸化炭素とは臨界温度 $T_c$  (31. 7℃) 及び臨界圧力 $P_c$  (7. 13 MPa) 以上にある二酸化炭素をいい、これは液体と気体の中間の性質、すなわち液体に近い密度と溶解性及び気体に近い粘性、表面張力、拡散性を有している。

## 【0006】

【発明の実施の形態】本発明において用いられる無機層状化合物としては、層状構造を有する粘土鉱物例えばモンモリロナイトが用いられるが、もちろん層状構造をもち層間に他物質を取り入れうる無機化合物であれば、それ以外のものも用いることができる。このようなものとしては、例えばヘクトライト、サボナイト、バーミキュライト、タルクなどがある。この無機層状化合物は、使用に先立って加熱処理やピラー化処理などの前処理を施すこともできる。

【0007】次に、この無機層状化合物の層間に取り入れられる有機ゲスト分子としては、特定の機能をもつ有機化合物、例えば4-フェニルアゾアニリンのような色素が用いられる。そのほか、ローダミン、スピロピラン、アゾベンゼンなどの色素も同様に用いることができる。

【0008】本発明方法においては、前記の無機層状化合物と有機ゲスト分子とを、超臨界状態にある二酸化炭素の存在下で接触させることが必要である。この二酸化炭素の超臨界状態は、二酸化炭素を温度35～50℃、圧力10～20 MPa、好ましくは温度40～45℃、圧力13～17 MPaに維持することによりもたらされる。例えば耐圧密閉容器中に二酸化炭素を導入し、いったん冷却して二酸化炭素を液化したのち、温度を徐々に上げて温度40℃、圧力14. 5 MPaに維持すると超臨界状態になる。このようにして得られる超臨界状態の二酸化炭素は気体のような流動性と液体に近い密度、溶解性を有している。

【0009】超臨界状態の二酸化炭素が有機ゲスト分子と接触すると、有機ゲスト分子は、超臨界二酸化炭素に溶解する。そして、超臨界二酸化炭素が、その低い粘性、小さい表面張力、高い拡散性により、無機層状化合物の微細な空隙のすみずみまで浸透するに伴い、これらの有機ゲスト分子もそれらの空隙に運ばれる。有機ゲスト分子が空隙のすみずみにまで行き渡った後に、圧力を低下させると、超臨界二酸化炭素の密度が低下し、それに伴い有機ゲスト分子の溶解度が低下し、有機ゲスト分子は空隙の各部に一樣に析出し、吸着される。このようにして吸着された有機ゲスト分子は空隙表面に強く保持される。

【0010】本発明方法における無機層状化合物と有機ゲスト分子との使用割合は、無機層状化合物の種類やそれに取り入れられる有機ゲスト分子の種類に左右されるが、通常は無機層状化合物100重量部当り、有機ゲスト分子1～5重量部の範囲内である。また、無機層状化

合物と有機ゲスト分子との接触時間は少なくとも1時間、通常6～24時間の範囲内である。

#### 【0011】

【発明の効果】本発明方法によると、従来の有機溶媒に有機化合物を溶解し、無機担体に含浸させたのち、有機溶媒を除去して複合体を製造する場合に比べ、有機化合物がより均一に分散し、強固に結合し、安定性の良好な複合体を、しかも機能の低下を伴うことなく短時間で製造することができる。

#### 【0012】

【実施例】次に実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

#### 【0013】実施例

加熱により層間に存在する水分をあらかじめ除去したモンモリロナイト400mgを、4-フェニルアゾアニリン（以下PAAと略す）粉末10mg及び少量のエタノール（1ml）とともに、耐圧容器（容量100ml）中に分けて装入する。この容器を冷却しながら、二酸化炭素を導入して液化させ、その後再度温度を上げて、40℃、11MPaの超臨界状態とし、1時間保持する。その後、温度、次いで圧力を下げて、二酸化炭素を飛散、除去する。以上の超臨界二酸化炭素処理後、試料をエタノールで繰り返し洗浄して、処理試料を得た。この

処理試料中の窒素をTN-TOC分析装置で分析した結果、0.38mg/gであった。これはPAA濃度に換算すると、1.77mg/gに相当する。この試料のX線回折図形を図1にAとして示す。また比較のため、超臨界二酸化炭素処理前のX線回折図形を図1にBとして示す。図1から超臨界二酸化炭素処理によって、 $2\theta = 9^\circ$ の回折ピークが低角側へシフトしており、モンモリロナイトの層間距離が広がったことが分かる。さらに試料は、PAA粉末と同じ薄黄色に呈色しており、これらの結果より、PAAが層間に吸着したことが分かる。

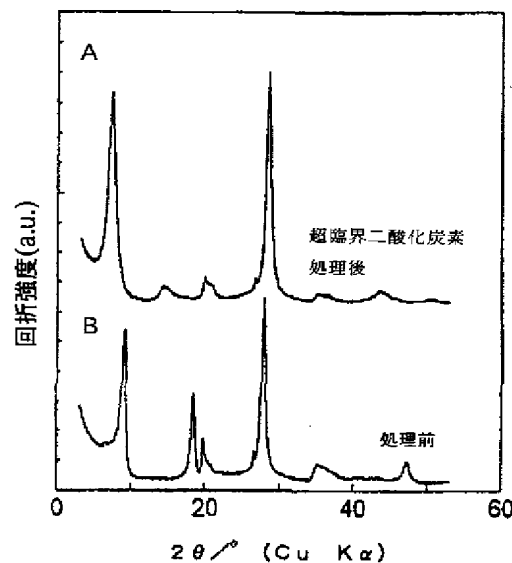
#### 【0014】比較例

加熱により層間に存在する水分をあらかじめ除去したモンモリロナイト100mgを、PAAをエタノールに濃度が1mg/mlとなるように懸濁、溶解した溶液100mlに加え、40℃で1時間攪拌した。その後、試料をエタノールで数回洗浄し、風乾した。溶液処理試料中の窒素濃度をTN-TOC分析装置で分析したが、窒素は検出されなかった。また試料の色は元の熱処理モンモリロナイトの灰色のままであった。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】モンモリロナイトについて二酸化炭素処理したものとしらないもののX線回折図。

【図1】



**PAT-NO:** JP411080037A  
**DOCUMENT-IDENTIFIER:** JP 11080037 A  
**TITLE:** PRODUCTION OF COMPOUND  
MATERIAL  
**PUBN-DATE:** March 23, 1999

**INVENTOR-INFORMATION:**

NAME	COUNTRY
------	---------

ISHII, AKIRA	
--------------	--

WADA, HIDEO	
-------------	--

**ASSIGNEE-INFORMATION:**

NAME	COUNTRY
------	---------

AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL	N/A
---------------------------------	-----

**APPL-NO:** JP09267924  
**APPL-DATE:** September 11, 1997

**INT-CL (IPC):** C07B061/00 , C09B067/02

**ABSTRACT:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a compound material useful as an optical function material, sufficiently stabilized by a simple treatment without impairing essential functions of an organic compound, by bringing an inorganic laminar compound into contact with an organic guest molecule in the presence of carbon dioxide in a supercritical state.

SOLUTION: An inorganic laminar compound (preferably montmorillonite) in an amount of 100 pts.wt. and an organic guest compound (e.g. 4phenylazoaniline) in an amount of 1-5 pts.wt. are fed to a pressure container and are liquefied by introducing carbon dioxide while cooling the container. The compounds are made into a supercritical state at 30-50°C under 10-20 Mpa, retained for at least one hour while being brought into contact with each other. Then the pressure is reduced and carbon dioxide is removed to give the objective compound material with the proviso that the organic guest compound having dissolved carbon dioxide is transported to every nook and corner of the fine voids of the inorganic laminar compound and uniformly adsorbed on every parts of the voids and strongly retained.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO